



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10133364 A**(43) Date of publication of application: **22 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/004  
G03F 7/004  
G03F 7/039  
H01L 21/027**(21) Application number: **08285272**(22) Date of filing: **28 . 10 . 96**(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**(72) Inventor: **SATO KENICHIRO  
TAKITA SATOSHI****(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a photosensitive composition having high sensitivity and excellent preservable stability with age by incorporating a specific triaryl sulfonium sulfonate.

**SOLUTION:** The triaryl sulfonium sulfonate obtained by the reaction of a triaryl sulfonium halogenide with a ammonium sulfonate and generating an acid by the

irradiation with active ray or radiation is incorporated. As an ammonium cation of the ammonium sulfonate to be used, a tetraalkyl ammonium cation such as tetramethyl ammonium cation or tetraethyl ammonium cation, a trialkyl ammonium cation such as trimethyl ammonium cation or triethyl ammonium cation and a dialkyl ammonium cation such as dimethyl ammonium cation or diethyl ammonium cation are mentioned.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-133364

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 F 7/004  
5 0 3  
5 0 1  
7/039  
6 0 1  
H 0 1 L 21/027

F I  
G 0 3 F 7/004 5 0 3 A  
5 0 1  
7/039 6 0 1  
H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 41 頁)

(21) 出願番号 特願平8-285272

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 10月28日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 滝田 敏

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写  
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外 3 名)

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度で経時保存安定性の良好な感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 トリアリールスルフォニウムハロゲン化物とスルホン酸アンモニウム塩との反応により得られる、活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルフォニウムスルホン酸塩を含有する感光性組成物。

開昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケ  
タール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-1  
33429号)、エノールエーテル化合物との組合せ  
(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸  
化合物化合物との組合せ(特開昭55-126236  
号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組  
合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエ  
スチル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、  
シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-102  
47号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開  
昭60-37549号、特開昭60-121446号)  
等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が  
1を越えるため、高い感光性を示す。  
【0004】同様に、室温経時下では安定であるが、酸  
存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化す  
る系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭  
60-3625号、特開昭62-229242号、特開  
昭63-27829号、特開昭63-36240号、特  
開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23巻、101  
2頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semi Cond  
uctor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 2  
1巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に  
記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3  
級又は2級炭素(例えば、t-ブチル、2-シクロヘキセニ  
ル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が  
挙げられる。これらの系も高感度を有し、且つ、ナフト  
キノジジエジド/ノボラック樹脂系と比べて、Deep-UV  
領域での吸収が小さいことから、前記の光源短波長化に  
有効な系となり得る。  
【0005】上記ポリ型化学増幅レジストは、アルカリ  
可溶性樹脂、放射線等の露光によって酸を発生する化合  
物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有するアルカリ可  
溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、  
酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基(酸分解  
性基)を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系、あ  
るいは酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を  
有する樹脂と溶解阻止化合物と光酸発生剤からなる2  
5成分系に大別できる。これら2成分系、2.5成分系  
あるいは3成分系のポリ型化学増幅レジストにおいて  
は、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処  
理後現像してレジストパターンを得るものである。  
【0006】酸発生剤としての用途が注目されているス  
ルフォニウム塩は、例えば、光酸発生剤として利用さ  
れ、上記のような構成でポジ画像を形成したり、あるい  
は架橋剤と水不溶でアルカリ可溶性の樹脂との組み合わ  
せでネガ画像を形成する。また、熱により酸を発生する  
化合物として利用され、光熱変換素材(色素など)、架  
橋剤と水不溶でアルカリ可溶性の樹脂との組み合わせ  
でネガ画像を形成させることができる。  
【0007】このスルフォニウム塩は、例えば、特開平

【特許請求の範囲】  
【請求項1】 トリアリールスルフォニウムハロゲン  
塩とスルフォニウム塩との反応により得られ  
る、活性光線または放射線の照射により酸を発生する  
トリアリールスルフォニウムスルフォニウム酸塩を含有す  
ることを特徴とする感光性組成物。  
【請求項2】 酸の作用により分解し、アルカリ現像液  
中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及びトリ  
アルスルフォニウムハロゲン塩とスルフォニウム酸  
スルフォニウム塩との反応により得られる、活性光線または放  
射線の照射により酸を発生するトリアリールスルフォニ  
ウムスルフォニウム酸塩を含有することを特徴とする感光性  
組成物。  
【請求項3】 水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶な樹  
脂、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中で  
の溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以  
下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及びトリアル  
スルフォニウムハロゲン塩とスルフォニウム酸スル  
フォニウム塩との反応により得られる、活性光線または放射線の  
照射により酸を発生するトリアリールスルフォニウムス  
ルフォニウム酸塩を含有することを特徴とする感光性組成  
物。  
【請求項4】 前記スルフォニウム酸スルフォニウム塩が、ス  
ルフォニウム酸トリアリールスルフォニウム塩であることを特  
徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性組  
成物。  
【請求項5】 前記スルフォニウム酸スルフォニウム塩が、ス  
ルフォニウム酸NH<sub>4</sub>塩であることを特徴とする請求項1～  
3のいずれか1項に記載の感光性組成物。  
【発明の詳細な説明】  
【0001】  
【発明の属する技術分野】 本発明は、活性光線または放  
射線の照射により酸を発生する化合物を含有する感光性  
組成物に関するものであり、更に詳しくは、高感度で、  
経時安定性に優れた感光性組成物に関する。  
【従来の技術】 ポジ型フォトリソグラフィ組成物としては、  
一般にアルカリ可溶性樹脂と感光剤としてのナフトキ  
ノジジエジド化合物とを含む組成物と、米国特許第4,491,  
628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増  
幅レジスト組成物が一般的である。そのうち、化学増  
幅レジスト型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の  
照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする  
反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液  
に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させ  
るパターン形成材料である。  
【0003】このような例として、光分解により酸を発  
生する化合物と、アセタールまたはO、N-アセタール  
化合物との組合せ(特開昭48-89003号)、オル  
トエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ(特

6-199770号公報には、市販のトリフェニルスルフォニウムクロリドとスルホン酸ナトリウム塩を水中で反応させ、塩交換後得られたトリフェニルスルフォニウムスルホン酸塩を濾取、あるいは有機溶剤に溶解し取り出すという方法により得られることが記載されている。

【0008】

【発明の解決しようとする課題】しかし、上記方法により得られた酸発生剤であるスルフォニウム塩をレジスト組成物に用いると、感度が不十分となった。更に、そのレジスト組成物を保存しているとパーティクルが発生してしまった。即ち、経時保存安定性の劣化をまねいてしまった。この様に、これまで一般的に行われてきたトリアリールスルフォニウムハロゲン塩とスルホン酸塩との反応により得られたトリアリールスルフォニウムスルホン酸塩では、感度、経時保存安定性に問題があり、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、高感度で経時保存安定性の良好な感光性組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、トリアリールスルフォニウムハロゲン塩と反応させるスルホン酸塩の構造、具体的にはスルホン酸アニオンのカウンターカチオンを選択することにより、上記目的が達成されることを見出し、この知見に基づき本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明の目的は下記構成により達成されることを見出した。

(1) トリアリールスルフォニウムハロゲン塩とスルホン酸アンモニウム塩との反応により得られる、活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルフォニウムスルホン酸塩を含有することを特徴とする感光性組成物。

(2) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂、及びトリアリールスルフォニウムハロゲン塩とスルホン酸アンモニウム塩との反応により得られる、活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルフォニウムスルホン酸塩を含有することを特徴とする感光性組成物。

【0010】(3) 水に不溶で、アルカリ水溶液に可溶性樹脂、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量300以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物、及びトリアリールスルフォニウムハロゲン塩とスルホン酸アンモニウム塩との反応により得られる、活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルフォニウムスルホン酸塩を含有することを特徴とする感光性組成物。

(4) 前記スルホン酸アンモニウム塩が、スルフォ

ン酸テトラメチルアンモニウム塩であることを特徴とする上記(1)～(3)のいずれか1つに記載の感光性組成物。

(5) 前記スルホン酸アンモニウム塩が、スルホン酸 $\text{NH}_4^+$ 塩であることを特徴とする上記(1)～

(3)のいずれか1つに記載の感光性組成物。

【0011】本発明において、上記構成により本発明の目的が達成された理由は定かではないが、スルホン酸アニオンのカウンターカチオンとしてアンモニウム塩を選択することにより達成することができたものと考えられる。これは従来知見からは予想し得ないことであり、詳細には不明であるが、従来のスルホン酸アニオンのカウンターカチオンとしてのナトリウム等の金属塩が、感光性組成物中に混入し、その金属塩が感光性組成物に悪影響を及ぼし、感度と経時保存安定性が悪化したと考えられる。また、本発明においては、スルホン酸アニオンのカウンターカチオンとしてナトリウム等の金属塩を使用していないため、レジスト材料製造の観点から金属不純物による汚染が生じない。

20 【0012】

【発明を実施するための形態】以下、本発明を詳細に説明する。

〔1〕トリアリールスルフォニウムハロゲン塩とスルホン酸アンモニウム塩との反応により得られる、活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルフォニウムスルホン酸塩

本発明で使用されるスルホン酸アンモニウム塩のアンモニウムカチオンとしては、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオンなどのテトラアルキルアンモニウムカチオン、トリメチルアンモニウムカチオン、ジメチルエチルアンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、ジメチルアンモニウムカチオン、ジエチルアンモニウムカチオン、ジイソプロピルアンモニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピペリジニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオン、メチルアンモニウムカチオン、エチルアンモニウムカチオン、ブチルアンモニウムカチオンなどのモノアルキルアンモニウムカチオン、あるいはアンモニウムカチオンをあげることができる。好ましくは、アンモニウムカチオン( $\text{NH}_4^+$ )、モノメチルアンモニウムカチオン、ジメチルアンモニウムカチオン、トリメチルアンモニウムカチオン、テトラメチルアンモニウムカチオンであり、更に好ましくは、アンモニウムカチオン( $\text{NH}_4^+$ )、テトラメチルアンモニウムカチオンである。

【0013】本発明で使用されるスルホン酸アンモニウム塩のスルホン酸としては、アルキル、アリールあるいはアラルキルスルホン酸等が挙げられる。本発明で使用されるアルキル、アリールあるいはアラルキルスルホン酸としては特に限定はしないが、アルキルス

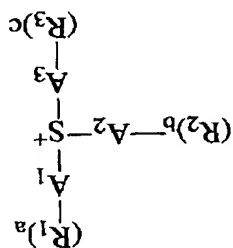
6

シ基、アシル基、カルボキシ基を挙げることができる。  
【0016】また、本発明で使用するトリアリールスルホニウムハロゲン化物におけるトリアリールスルホニウムカチオンとしては下記一般式(1)で示される化合物が挙げられる。

【0017】

【化1】

# 一般式(1)

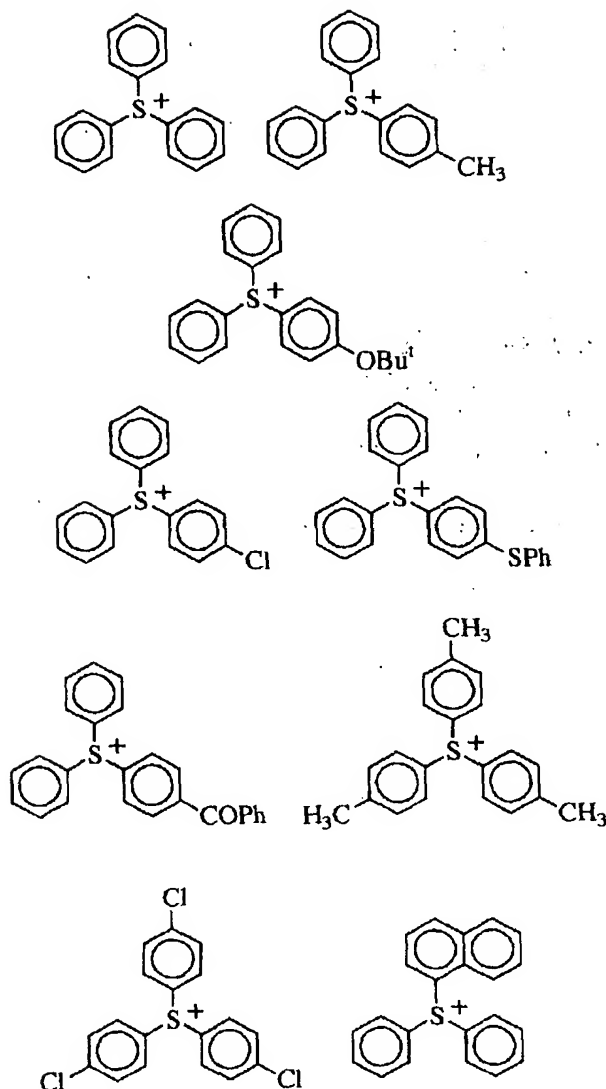


【0018】式(1)中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>は各々エニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアリール基、チオアルキル基、アルケニル基、アシル基を表す。a、b、cは各々1～3の整数を表す。これらトリアリールスルホニウムカチオンの具体例を以下に挙げるが、本発明の内容がこれに限定されるものではない。

【0019】

【化2】

フオン酸の場合のアシル基としては炭素数1～20個をあげることができ、置換基を有して良く、直鎖あるいは分岐アシル基をあげることができる。この炭素数が20個を超える場合には感度低下や現像残さの増加をまねくため好ましく、メトキシ基、エトキシ基、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子、アシル基、ニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシ基を挙げることができる。  
【0014】アリールスルホン酸の場合のアシル基としては、炭素数6～20個で、置換基を有しても良く、単環あるいは縮環のアリール基をあげることができる。また、該アリール基の芳香環の中にヘテロ原子を有するヘテロ環であってもかまわない。やはり、この炭素数が20個を超える場合には感度低下や現像残さの増加をまねくため好ましく、その置換基として好ましくは、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニル基等の炭素数2～6個のアリール基、アシル基、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシ基を挙げることができる。  
【0015】アシルスルホン酸の場合のアシル基としては、炭素数7～20個で、置換基を有しても良いアシル基をあげることができる。やはり、この炭素数が20を超える場合には感度低下や現像残さの増加をまねくため好ましく、その置換基として好ましくは、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～4個のアルコキシ基、フッ素原子、臭素原子等のハロゲン原子、ニル基等の炭素数2～6個のアリール基、アシル基、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシ基を挙げることができる。  
ニル基等の炭素数2～6個のアルケニル基、ヒドロキシ基、アシル基、カルボキシ基を挙げることができる。  
【0018】式(1)中、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>は各々エニレン基、ナフチレン基等のアリーレン基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は各々水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアリール基、チオアルキル基、アルケニル基、アシル基を表す。a、b、cは各々1～3の整数を表す。これらトリアリールスルホニウムカチオンの具体例を以下に挙げるが、本発明の内容がこれに限定されるものではない。



【0020】また、本発明で使用するトリアリールスルフォニウムハロゲン化物におけるハロゲンアニオンとしては、塩素、臭素、ヨウ素等のアニオンを挙げることができる。

【0021】本発明において、トリアリールスルフォニウムスルホン酸塩の製造手順を以下に説明する。しかし本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

(1) 上記アルキル、アリールあるいはアラルキルスルホン酸を上記アンモニウムカチオンの水酸化物塩から、あるいは該スルホン酸クロリドの塩基性条件下の加水分解反応等の方法によりスルホン酸アンモニウム塩を合成する、あるいは市販のアンモニウム塩を使用する。

(2) 市販のトリフェニルスルフォニウムハロゲン化物、あるいは J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 6004. に記載方法で合成したトリアリールスルフォニウムハロゲン化物の水溶液と上記(1)で得たスルホン酸のアンモニウム塩とを水溶液系で反応させる、

(3) 反応後、得られた沈殿を濾取、水洗しトリアリー

ルスルフォニウムスルホン酸塩の固体を得るか、あるいは有機溶剤に溶解し、この溶液を水洗後、濃縮し、トリアリールスルフォニウムスルホン酸塩の固体を得るか、または有機溶剤に溶解し、この溶液を水洗後、感光性組成物、特にレジスト組成物の固形分を溶解させる高沸点溶媒に溶媒置換し、トリアリールスルフォニウムスルホン酸塩の塗布溶媒の溶液として得る。

【0022】また、上記(1)において塩基性加水分解反応に使用する塩基は、上記アンモニウムカチオンの水酸化物塩を使用すればよい。

【0023】上記(3)において取り出し時使用する有機溶媒としては、トリアリールスルフォニウム塩を溶解し、水に難溶であり、かつ濃縮可能な溶媒であれば何でもよく、酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒などをあげることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は濃縮が必要であるため沸点は50℃以上120℃以下が好ましい。沸点が50℃未満の

性が不十分になる傾向があり、また1000 p.mを超えると経時保存した時にパーテクル等の析出が発生する傾向にある。上記アモニウム塩の含有量は、より好ましくは0.3~100 p.m、更に好ましくは0.5~10 p.mである。感光性組成物中の上記アモニウム塩の含有量は、イオンクロマトグラフ（例えば、東ソー（株）製 IC-8010）を使用して測定することができ。

【0028】（11）本発明においては、本発明の上記効果が得られる範囲内で、上記活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールアモニウムサルフォネ酸塩以外に、他の光酸発生剤を併用してもよい。そのような、併用可能な光酸発生剤の感光性組成物中の使用量としては、本発明に係わる光酸発生剤の量に對して重量で等量以下が好ましい。使用量が等量を超えた場合、本発明の効果である感度向上の点で十分な結果を与える。そのような併用可能な光酸発生剤として、は、カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロシスト等々に使用されている公知の光により酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができ。

° ୧୫୭୭୫୭୭୭

【 0 0 2 9 】 だと又は、米国特許第3,905,815号、特公  
昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、  
特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-16  
9837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開  
昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロ

6) T.P.Gill et al, Inorg.Chem., 19, 3007(1980)、D.A. マン化合物、K.Meier et al, J.Rad.Curing, 13(4), 26(198

struc. Acc. Chem. Res., 19(12), 377 (1896)、特開平2-1614  
45号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物、S. Hayase  
etal., J. Polymer Sci., 25, 753 (1987)、E. Reichmanis et

al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **23**, 1195 (1985); Q. Zhu et al., *J. Photochem.*, **36**, 85, 39, 317 (1987); B. Amit et al., *Tetrahedron Lett.*, (24)2205 (1973); D. H. R. Barton et al., *J. Chem Soc.*, 3571 (1965); P. M. Collins et al.,

J. Chem. Soc., Perkin I, 1695 (1975), M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445 (1975), J. W. Walker et al J. Am. Chem. Soc., 110, 7170 (1988), S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11 (4), 191 (1985), H. M. Houlihan et al.

Macromolecules, 21, 2001 (1988), P. M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532 (1972), S. Hayase et al., Macromolecules, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130 (6), E. M. H.

同0, 388, 343 号、米國特許第3, 901, 710 号、同4, 181, 531  
同0, 388, 343 号、同156, 535 号、同271, 851 号、  
290, 750 号、同046, 083 号、同1988)、歐洲特許第0

号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載  
のオーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA 他、*Polymer Preprints Japan* 35(8)、G. Berna

場合揮発性が高くなるため、取り扱いが劣るため好ましくない。また沸点が $120^{\circ}\text{C}$ を越える場合、濃縮が困難となり操作上好ましくない。

【0024】また、上記濃縮可能な有機溶媒を置き換え  
るレジスト塗布時に使用する高沸点溶媒としては、2-  
ヘキサノン、γ-ブトロラク톤、エチレンジグリコール  
モノメチルエーテルアセテート、プロピレンジグリコール  
モノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、エリペン  
酸エチル、エリペン酸プロピル、メトキシプロピオン酸  
メチル、エトキシプロピオン酸エチル等をあげることが  
できる。これらの溶媒の沸点は140℃以上200℃以下が  
好ましい。沸点が140℃未満では、置き換えられ  
る低沸点溶媒との沸点の差異が小さく、置き換え操作の  
際の上好ましくない。200℃を越える場合にはレジスト製膜時に塗布溶剤の残存が多くなり耐熱性の劣化  
をまねき好ましくない。

【0025】上記反応において、仕込みモル比（トリアルアルフオニウムハロゲン塩／トリアルアルフオニウムハロゲン塩＋アルフオニ酸アルミニウム塩）の好ましい範囲は0.5～2.0であり、更に好ましくは0.6～1.5、特に好ましくは0.75～1.2である。

【0026】上記活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールアルフオニウムアルフオン酸塩は、光酸発生剤を用いる感光性組成物であればいずれのものでも用いることができる。例えば、ネガ型あるいはポジ型フトリソト組成物等を挙げることができる。

ネガ型フトリジスト組成物の場合、本発明の上記光酸発生剤、酸の作用により樹脂を架橋する架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂、並びにその他添加可能な添加物を含む組成物が挙げられる。ポジ型フトリジスト組成物の場合、本発明の上記光酸発生剤を含有する上述の２成分

系、2. 5成分系あるいは3成分系化学増幅型のフオトリジスト組成物が挙げられる。上記活性光線または放射線の照射により酸を発生するトリアリールスルホニウムサルフォニウム酸塩の含有量としては、感光性組成物の種類によつて適宜設定されるものであるが、例えば全感光性組成物の固形分に対して、0.1~2.0重量%が適当であり、好ましくは0.5~1.0重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0027】本発明においては、トリアルアルノキニウムアルノキ酸塩を含む感光性組成物中の上記アソモニウム塩の含有量が、0.1～1000ppmである

ことが好ましい。これにより、結果として感度が一層向上し、また感光性組成物を経時保存した時にバリエーション等の析出を一層防止でき、組成物の経時保存安定性が一層良好になる。感度向上に関しては、原因は明確ではないが、アモニウム塩が現像時の感光層に対する現像液の浸透を助けるためと考えられる。上記アモニウム塩の含有量が、0.1 ppm未満になると現像液の浸透



r et al, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijls et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第0199, 672号、同84 515号、同199, 672号、同044, 115号、同0101, 122号、米国特許第618, 564号、同4, 371, 605号、同4, 431, 774号、特開昭64-18143 号、特開平2-245756号、特願平3-14010 9号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-16654 4号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

【0030】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M. E. Woodhouse et al, J. Am. Chem. Soc., 104, 5586(1982)、S. P. Pappas et al, J. Imaging Sci., 30(5), 218(1986)、S. Kondo et al, Makromol. Chem., Rapid Commun., 9, 625(1988)、Y. Yamada et al, Makromol. Chem., 152, 153, 163(1972)、J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 3845(1979)、米国特許第3, 849, 137号、獨国特許第3914407号、特開昭63-26653 号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038 号、特開昭63-163452 号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

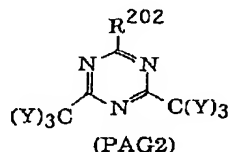
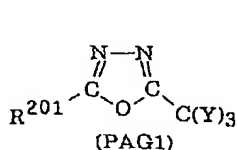
【0031】さらにV. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980)、A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47)4555(1971)、D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970)、米国特許第3, 779, 778号、欧州特許第126, 712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0032】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0033】

【化3】



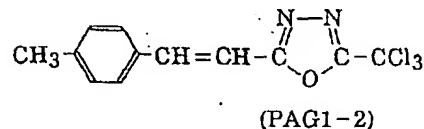
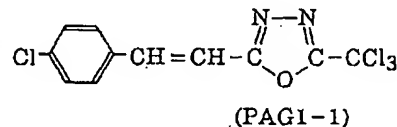
【0034】式中、R<sup>201</sup> は置換もしくは未置換のアリ

ール基、アルケニル基、R<sup>202</sup> は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)<sub>3</sub>をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

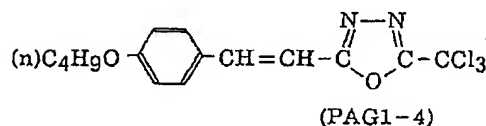
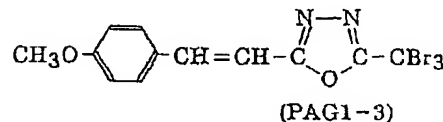
【0035】

【化4】

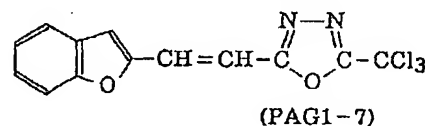
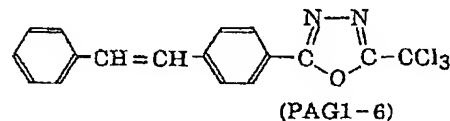
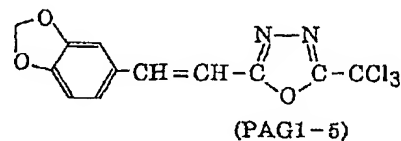
10



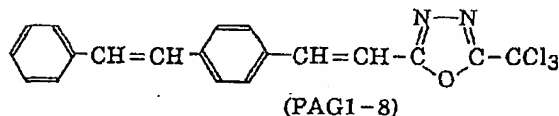
20



30

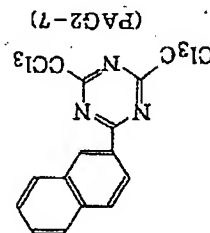
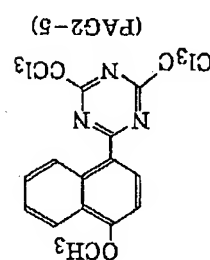
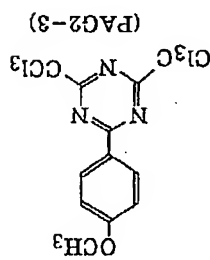
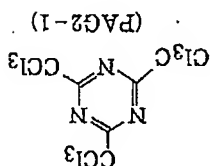
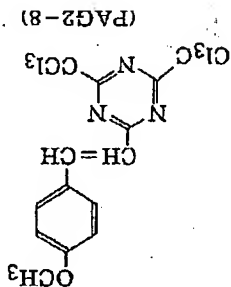
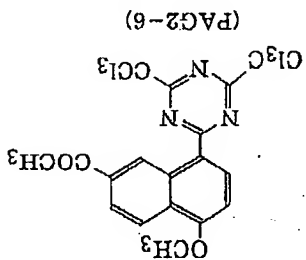
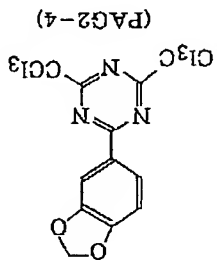
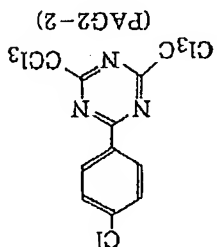


40

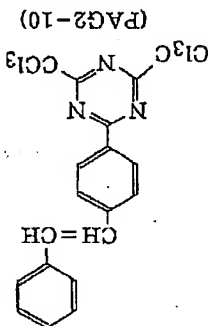
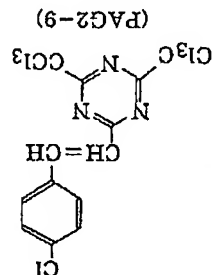


【0036】

【化5】



【0037】  
【化6】

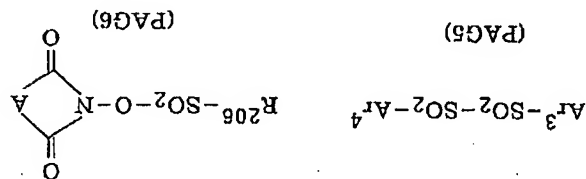


【0038】(2) 下記一般式 (PAG5) で表される  
ジアルホニ誘導体または一般式 (PAG6) で表される  
イミノアルホネート誘導体。

【0039】  
【化7】

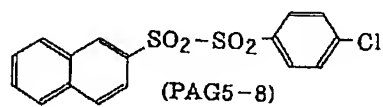
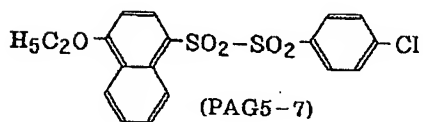
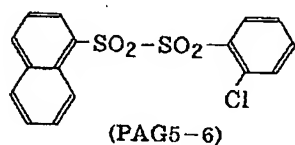
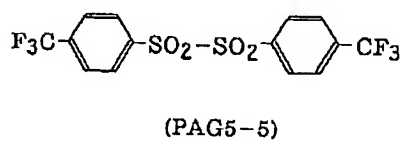
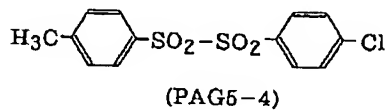
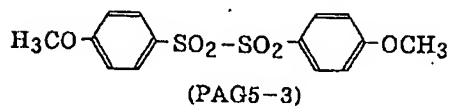
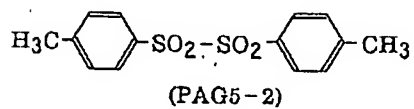
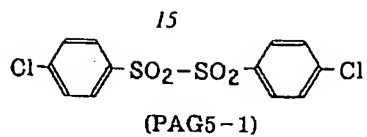
【0040】式中、 $A^{r3}$ 、 $A^{r4}$ は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。 $R^{206}$ は置換もしくは未置換のアリール基、アリール基、アルケニル基、アリーノ基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0041】  
【化8】



(9)

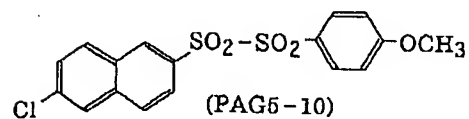
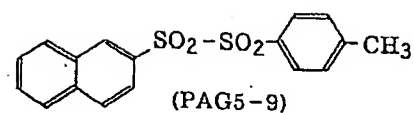
特開平 10-133364



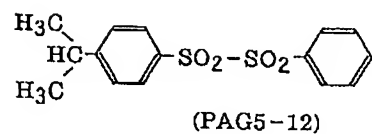
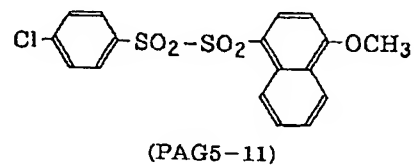
【0042】

【化9】

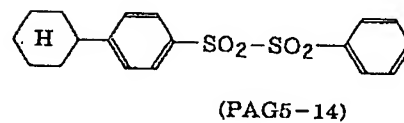
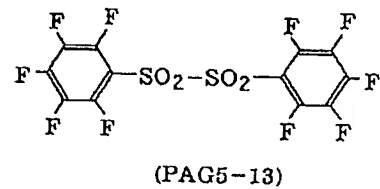
16



10

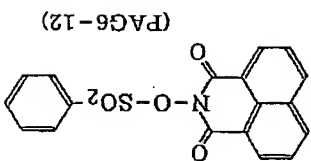
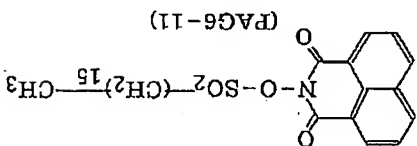
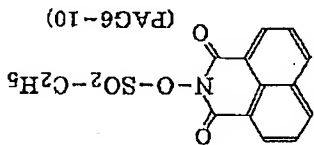
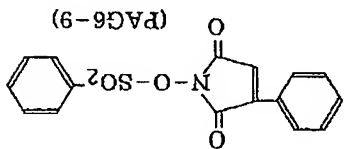
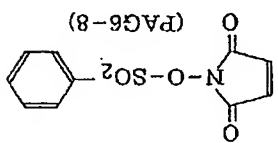
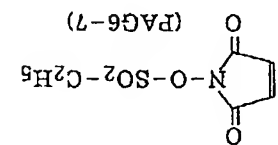


20

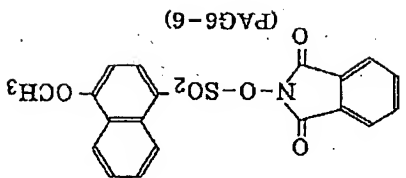
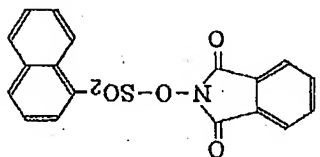
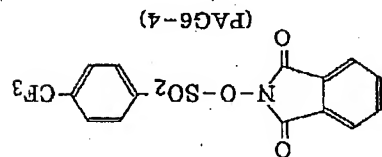
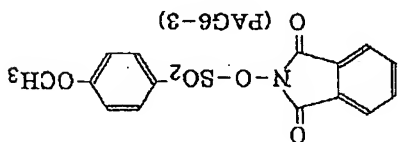
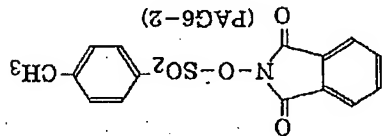
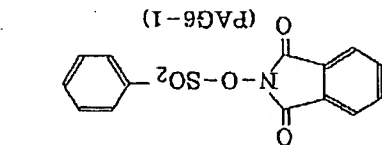


30 【0043】

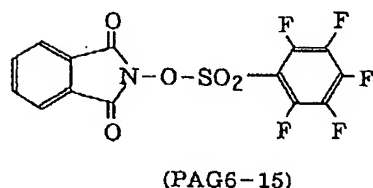
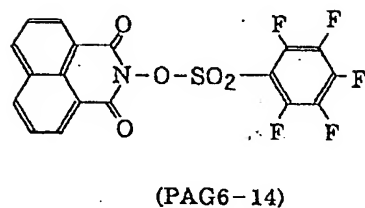
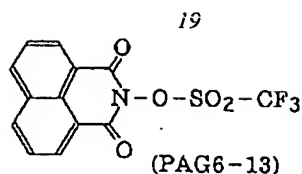
【化10】



[0045]  
[化12]



[0044]  
[化11]



【0046】以下、本発明の好ましい態様であるポジ型  
フォトレジスト組成物を1例として本発明を詳述する。

〔I I I〕酸的作用により分解し、アルカリ現像液中で  
の溶解度を増大させる基を有する樹脂

本発明における化学増幅型レジストにおいて用いられる  
酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大さ  
せる基を有する樹脂としては、樹脂の主鎖または側鎖、  
あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を  
有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に  
有する樹脂がより好ましい。酸で分解し得る基として好  
ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこ  
れらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar$   
 $-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで $A^0$ は、 $-C$   
( $R^{01}$ ) ( $R^{02}$ ) ( $R^{03}$ )、 $-Si$  ( $R^{01}$ ) ( $R^{02}$ )  
( $R^{03}$ ) もしくは $-C$  ( $R^{04}$ ) ( $R^{05}$ )  $-O-R^{06}$ 基を  
示す。 $B^0$  は、 $A^0$  又は $-CO-O-A^0$ 基を示す  
( $R^0$ 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 、及び $Ar$ は後述のものと同義)。

【0047】酸分解性基としては好ましくは、シリルエ  
ーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒ  
ドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノール  
エステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級の  
アルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基

20

等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル  
基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル  
基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基で  
ある。

【0048】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖とし  
て結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もし  
くは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは  
 $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例  
えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができ  
る。

【0049】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解  
速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイド  
ロキシド (TMAH) で測定 (23℃) して170  
A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330A  
/秒以上のものである (Aはオングストローム)。ま  
た、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキ  
シマレーザ光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹  
脂が好ましい。好ましくは、1 $\mu$ m膜厚の248nmで  
の透過率が20~90%である。このような観点から、  
特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-  
ポリ (ヒドロキシスチレン) 及びこれらの共重合体、水  
素化ポリ (ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアル  
キル置換ポリ (ヒドロキシスチレン)、ポリ (ヒドロ  
キシスチレン) の一部、O-アルキル化もしくはO-ア  
シル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 $\alpha$ -  
メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水  
素化ノボラック樹脂である。

【0050】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有  
する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25  
850号、同3-223860号、同4-251259  
号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸  
で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で  
分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを  
種々のモノマーと共重合して得ることができる。

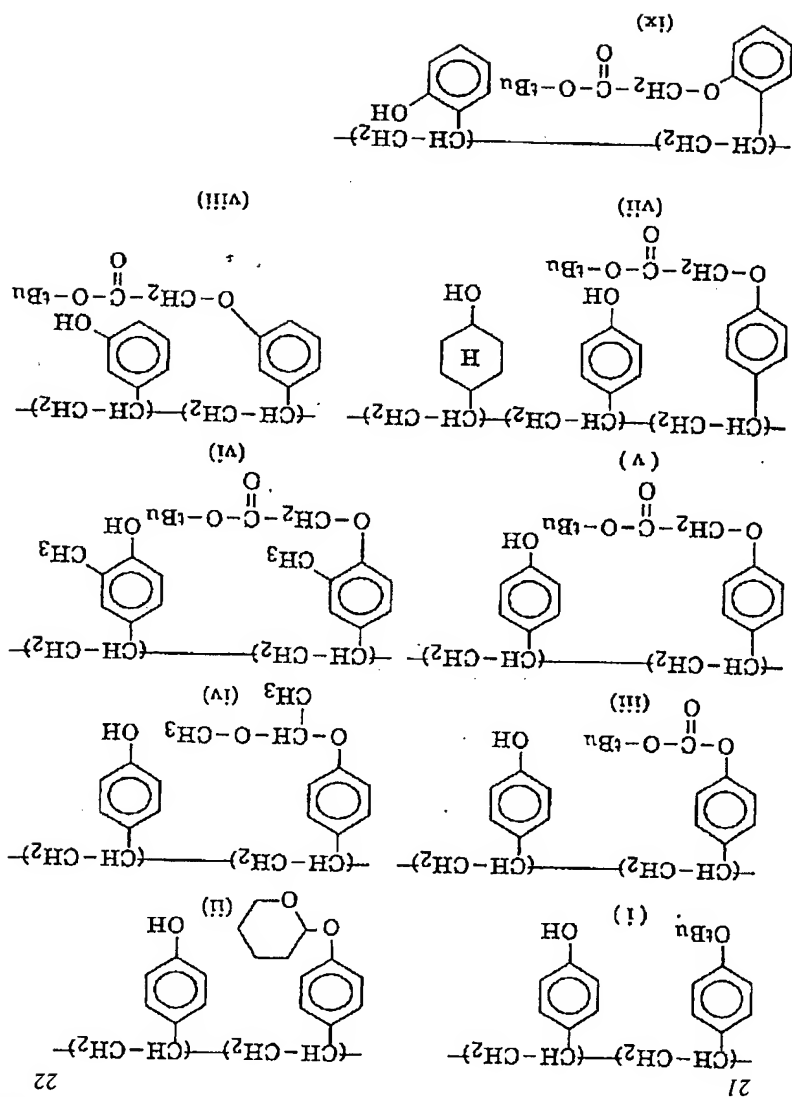
【0051】本発明に使用される酸により分解し得る基  
を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明がこれら  
に限定されるものではない。

【0052】

【化13】

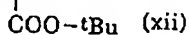
[0053]

[014]

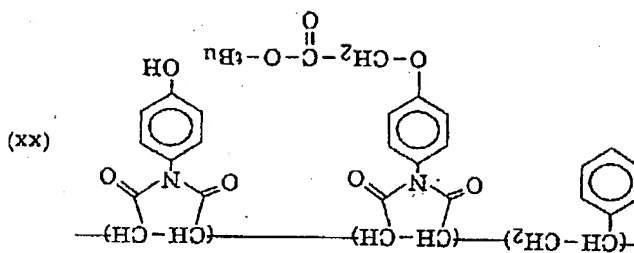
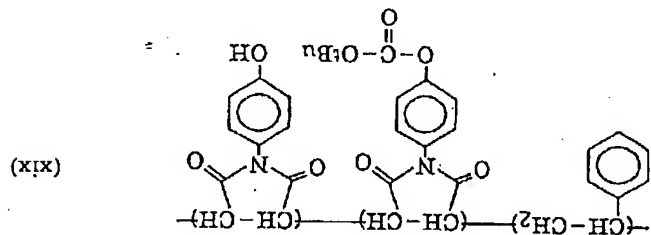
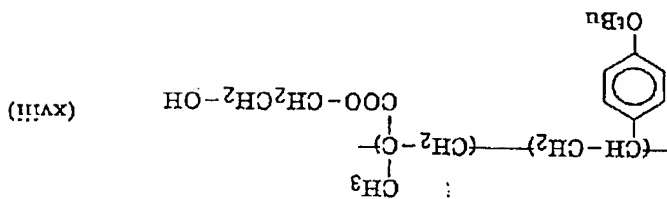
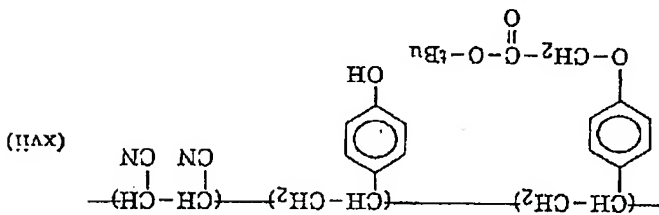
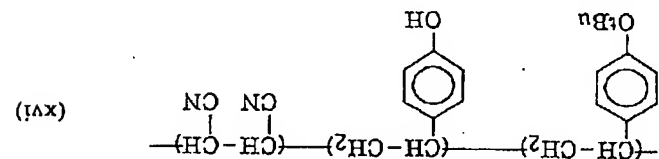


(12)

特開平10-133364



【化 1 5】



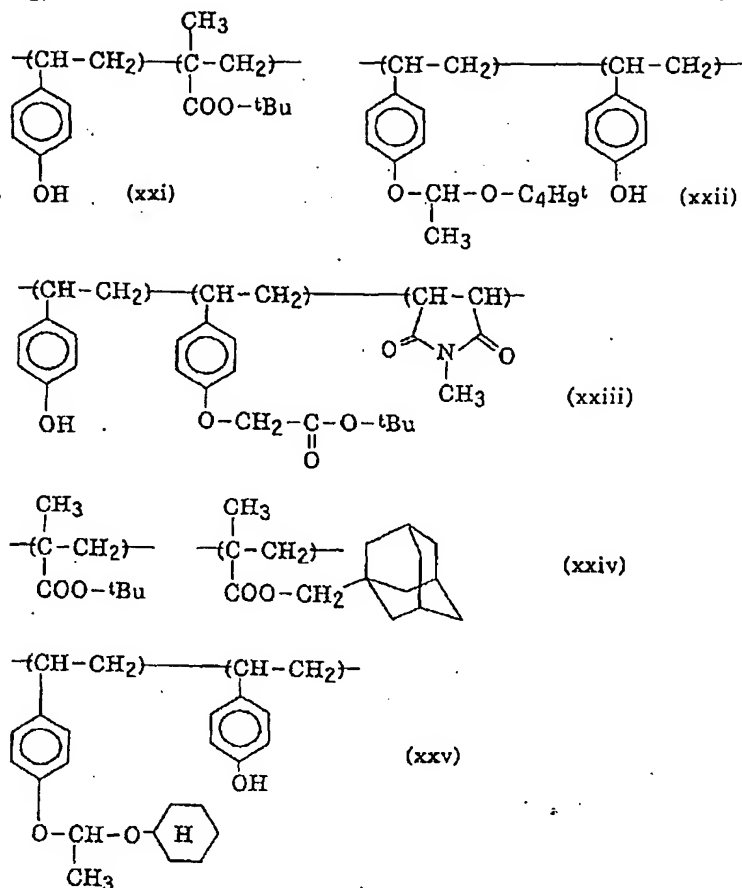
[化16]

[0055]



27

28



【0056】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数(B)と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数(S)をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01~0.6、より好ましくは0.05~0.50、更に好ましくは0.1~0.45である。 $B/(B+S) > 0.6$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。

【0057】酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未露光部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000~150,000の範囲であり、更に好ましくは8,000~100,000の範囲である。また、分散度(Mw/Mn)は、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.0~2.0、特に好ましくは1.0~1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性(パターンプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0058】また、本発明における酸で分解し得る基を

有する樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。本発明におけるこれら樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として40~99重量%、好ましくは50~95重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合しても良い。

【0059】同様に後記酸分解性低分子溶解阻止化合物を混合しても良い。この場合、該溶解阻止化合物の含量は、感光性組成物の全重量(溶媒を除く)を基準として3~45重量%、好ましくは5~30重量%、より好ましくは10~20重量%である。

【0060】〔IV〕本発明で使用されるアルカリ可溶性樹脂

本発明において、水不溶でアルカリ水溶液に可溶性樹脂(以下、アルカリ可溶性樹脂ともいう)を用いることが好ましい。本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物

【0064】〔V〕本発明に使用される低分子酸分解性溶解阻止化合物

本発明において、低分子酸分解性溶解阻止化合物を用いてもよい。本発明に用いられる酸分解性溶解阻止化合物としては、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個經由する化合物である。本発明において、好ましくは酸分解

酸等を使用することができる。

【0063】 こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～3,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では露光部の現像後の膜減りが大きく、3,000を越えたと現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000～2,500の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2,000以上、好ましくは5,000～20,000、より好ましくは10,000～15,000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるといふ観点からは、2,500以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲル・パーミエーションクロマトグラフのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用しても良い。アルカリ可溶性樹脂の使用量は、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂との混合系では、全固形分中で80重量%以下が好ましく、より好ましくは60重量%以下であり、更に好ましくは40重量%以下である。80重量%を越える量を使用した場合には膜べりが顕著になり、画像形成に支障をきたすため好ましくなく、作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂は混合しない系においては、40～90重量%が好ましく、より好ましくは50～85重量%であり、更に好ましくは60～80重量%である。樹脂の添加量が40重量%未満では、感度が低下する傾向が好ましくなく、逆に90重量%を越える場合には膜べりが顕著になり、画像形成に支障をきたすため好ましくなく、逆により好ましく、感度が低下する傾向が好ましくなく、逆に90重量%を越える場合には膜べりが顕著になり、画像形成に支障をきたすため好ましくなく、作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂は混合しない系においては、40～90重量%が好ましく、より好ましくは50～85重量%であり、更に好ましくは60～80重量%である。

る。酸性触媒としては塩酸、硫酸、キ酸、酢酸、シコ  
 質は、車独でもしくは2種類以上組み合わせて用いられ  
 リヂンを使用するのが好ましい。これらのアルヂン  
 等を使用することができるが、これらの中で、ホルムア  
 ル、例えばクロロセトアルヂンジエチルアセタール  
 、クロロセトアルヂン及びこれらのアセタール  
 、 $\alpha$ -ブチルベンズアルヂン、 $\beta$ -ブチル  
 - $\alpha$ -ブチルベンズアルヂン、 $\gamma$ -ブチルベンズアルヂ  
 ィン、 $\delta$ -ブチルベンズアルヂン、 $m$ -メチルベンズアルヂン、 $p$ -メ  
 チルベンズアルヂン、 $o$ -ニトロベンズアルヂン、 $p$ -ニトロベンズアルヂン、 $m$ -ニトロベ  
 ンズアルヂン、 $o$ -ニトロベンズアルヂン、 $p$ -ニトロベンズアルヂン、 $m$ -ニトロベ

[illegible]

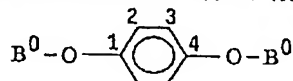
【0061】所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2, 5-キシレンール、3, 5-キシレンール、3, 4-キシレンール、2, 3-キシレンール等のキシレンール類、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-t-チルフェノール、p-オクチルフェノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール等のアルキルフェノール類、p-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、p-クロロフェノール、システロキシフェニール、フェニール、フェニール、フェニール、フェニール等のヒドロキシ芳香化合物を単独もしくは2種類以上混合して使用することができるが、これらに限定される。

(例えば、5～30モル%の $\alpha$ -メチル化物、O—(1-メトキシ)エチル化物、O—(1-エトキシ)エチル化物、O—2-チトラヒドロビニル化物、O—(1-プロピシカルボニル)メチル化物等)もしくは $\alpha$ -ブシル化物(例えば、5～30モル%の $\alpha$ -ブセチル化物、O—(1-ブトキシ)カルボニル化物等)、ヌチレンー、ヌチレンー酸共重合体、ヌチレンーヒドロキシアチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルヌチレンーヒドロキシアチレン共重合体、カルボキシ基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができ、これらに限定されるものではない。特に好ましいアルカリ可溶性樹脂はノボック樹脂及び $\alpha$ -ポリヒドロキシアチレン、m-ポリヒドロキシアチレン、p-ポリヒドロキシアチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシアチレン、ポリヒドロキシアチレンの一部 $\alpha$ -アルキル化、もしくは $\alpha$ -ブシル化物、ヌチレンーヒドロキシアチレン共重合体、 $\alpha$ -メチルヌチレンーヒドロキシアチレン共重合体である。該ノボック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得ら

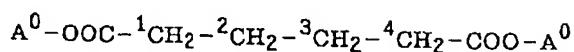
20

31

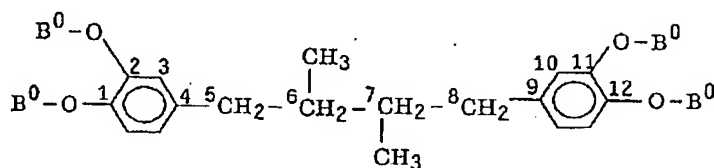
性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個經由する化合物、又は酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個經由する化合物である。又、上記結合原子の好ましい上限は50個、更に好ましくは30個である。本発明において、酸分解性溶解阻止化合物が、酸\*



(1)



(2)



(3)

酸分解性基:  $-\text{COO}-A^0$ 、 $-\text{O}-B^0$

【0066】また、本発明の酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していても良いが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。更に、本発明の酸分解性溶解阻止化合物の分子量は3,000以下であり、好ましくは500~3,000、更に好ましくは1,000~2,500である。

【0067】本発明の好ましい実施態様においては、酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-A^0$ 、 $-\text{O}-B^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-A^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで $A^0$ は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 $B^0$ は、 $A^0$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-A^0$ 基を示す。

$\text{R}^{01}$ 、 $\text{R}^{02}$ 、 $\text{R}^{03}$ 、 $\text{R}^{04}$ 及び $\text{R}^{05}$ は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 $\text{R}^{06}$ はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 、及び $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 $\text{R}^0$ は置換基を有していても良い2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していても良い2価以上の芳香族基を示す。

【0068】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル

32

\*分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、又酸分解性基を2個有するものにおいても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れている場合、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、本発明における酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、經由結合原子数で示される。例えば、以下の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0065】

【化17】

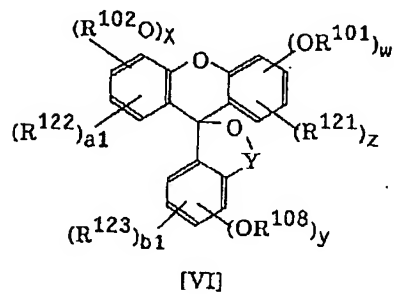
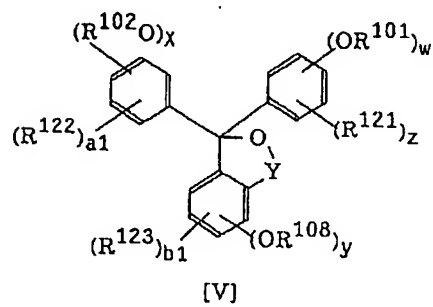
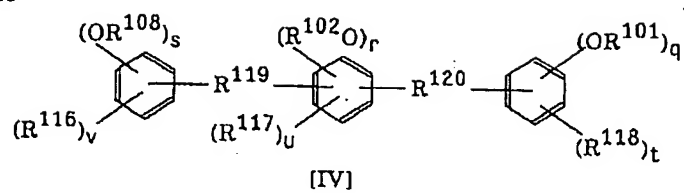
基、 $t$ -ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基・エトキシ基・ヒドロキシエトキシ基・プロポキシ基・ヒドロキシプロポキシ基・ $n$ -ブトキシ基・イソブトキシ基・ $sec$ -ブトキシ基・ $t$ -ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基・エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基・フェネチル基・クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基・アセチル基・ブチリル基・ベンゾイル基・シアナミル基・バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基・プロペニルオキシ基・アリルオキシ基・ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0069】好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエー



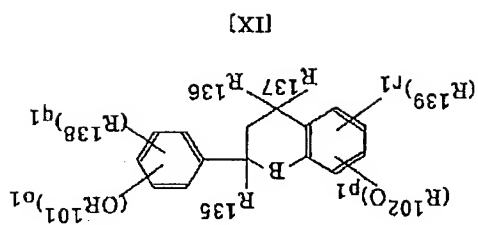
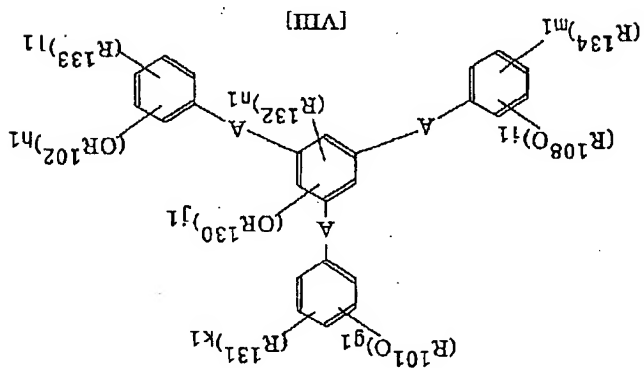
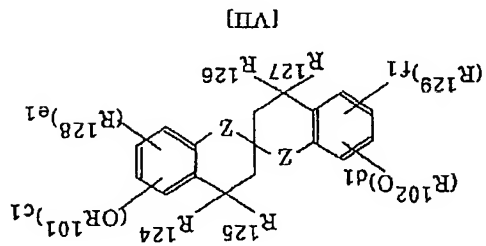
35

36



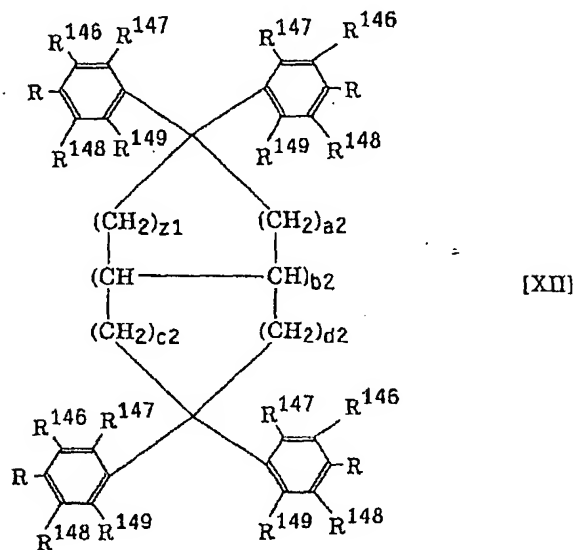
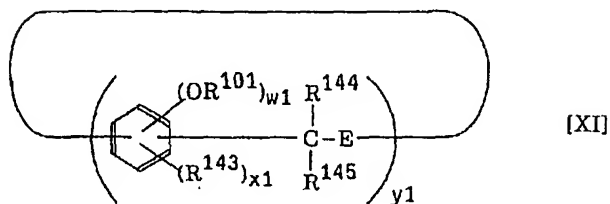
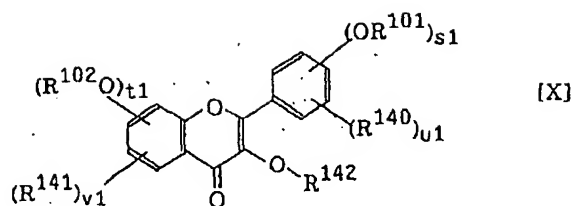
[0075]

【化20】



【化 21】

【0076】

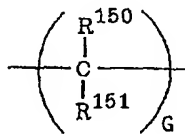


【0077】ここで、 $R^{101}$ 、 $R^{102}$ 、 $R^{103}$ 、 $R^{130}$ ：同一でも異なっても良く、水素原子、 $-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  又は  $-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、 $R^0$ 、 $R^{01}$ 、 $R^{02}$  及び  $R^{03}$  の定義は前記と同じである。

【0078】 $R^{100}$ ： $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHC$ 、 $ONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、もしくは

【0079】

【化22】



【0080】ここで、 $G=2\sim6$  但し、 $G=2$  の時は  $R^{150}$ 、 $R^{151}$  のうち少なくとも一方はアルキル基、 $R^{150}$ 、 $R^{151}$ ：同一でも異なっても良く、水素原

子、アルキル基、アルコキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子、 $-R^{152}-COOR^{153}$  もしくは  $-R^{154}-OH$ 、

$R^{152}$ 、 $R^{154}$ ：アルキレン基、

$R^{153}$ ：水素原子、アルキル基、アリール基、もしくはアラルキル基、

$R^{99}$ 、 $R^{103}\sim R^{107}$ 、 $R^{109}$ 、 $R^{111}\sim R^{118}$ 、 $R^{121}\sim R^{123}$ 、 $R^{128}\sim R^{129}$ 、 $R^{131}\sim R^{134}$ 、 $R^{138}\sim R^{141}$  及び  $R^{143}$ ：同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、もしくは  $-N(R^{155})(R^{156})(R^{155}, R^{156}: H, \text{アルキル基, もしくはアリール基})$

$R^{110}$ ：単結合、アルキレン基、もしくは

【0081】

【化23】

【0085】R<sup>144</sup>、R<sup>145</sup>：同一でも異なっても良  
く、水素原子、低級アルキル基、低級ハロアルキル基、

もしくはアリール基、

R<sup>146</sup>～R<sup>149</sup>：同一でも異なっても良く、水素原

子、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、カル

ボニル基、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカル

ボニル基、アラキル基、アラキルオキシ基、アシル

基、アシロキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ

基、アリアル基、アリアルオキシ基、もしくはアリアル

オキシカルボニル基、但し、各4個の同一記号の置換基

は同一の基でなくとも良い、

Y：-CO-、もしくは-SO<sub>2</sub>-、

Z、B：単結合、もしくは-O-、

A：メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメ

チレン基、もしくはハロアルキル基、

E：単結合、もしくはオキシメチレン基、

a～z、a1～y1：複数の時、()内の基は同一または異な

っているもよい、

a～q、s、t、v、g1～l1、k1～m1、o1、q1、s1、u1：0もしくは

1～5の整数、

r、u、w、x、y、z、a1～f1、p1、r1、t1、v1～x1：0もしくは1～

4の整数、

j1、n1、z1、a2、b2、c2、d2：0もしくは1～3の整数、z1、a

2、c2、d2のうち少なくとも1つは1以上、

y1：3～8の整数、(a+b)、(e+f+g)、(k+l+m)、(q+r+s)、(w

+x+y)、(c1+d1)、(g1+h1+i1+j1)、(o1+p1)、(s1+t1)≧2、

(j1+n1)≦3、(r+u)、(w+z)、(x+a1)、(y+b1)、(c1+e1)、(d1

+f1)、(p1+r1)、(t1+v1)、(x1+w1)≦4、但し一般式[V]

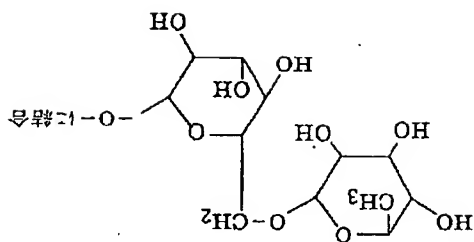
の場合は(w+z)、(x+a1)≦5、(a+c)、(b+d)、(e+h)、(f+i)、

(g+j)、(k+n)、(l+o)、(m+p)、(q+t)、(s+v)、(g1+k1)、(h1+l

1)、(i1+m1)、(o1+q1)、(s1+u1)≦5、を表す。

【0086】

【化25】



【化24】

【0084】

(R<sup>03</sup>)、もしくは

(R<sup>02</sup>) (R<sup>03</sup>) 又は -CO-O-C (R<sup>01</sup>) (R<sup>02</sup>)

R<sup>142</sup>：水素原子、-R<sup>0</sup>-COO-C (R<sup>01</sup>)

キシ基、

アルキル基、アルコキシ基、アシル基、もしくはアシロ

R<sup>135</sup>～R<sup>137</sup>：同一でも異なっても良く、水素原子、

もしくはアルキル基、

R<sup>124</sup>～R<sup>127</sup>：同一でも異なっても良く、水素原子も

低級アルキル基とは炭素数1～4のアルキル基を指す、

チレン基、もしくはハロアルキル基、但し本願において

く、メチレン基、低級アルキル置換メチレン基、ハロメ

チレン基、もしくはハロアルキル基、

【0083】R<sup>119</sup>、R<sup>120</sup>：同一でも異なっても良

い。

1-tert-ブトキシ-1-エチル基)で置き換ってもよ

トラヒドロピラニル基、1-エトキシ-1-エチル基、

解性基(例えば、tert-ブトキシカルボニルメチル基、チ

アノ基、もしくはカルボキシ基、但し、水酸基が酸分

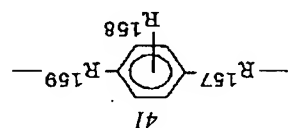
基、アシロキシ基、アリアル基、ニトロ基、水酸基、シ

R<sup>158</sup>：水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル

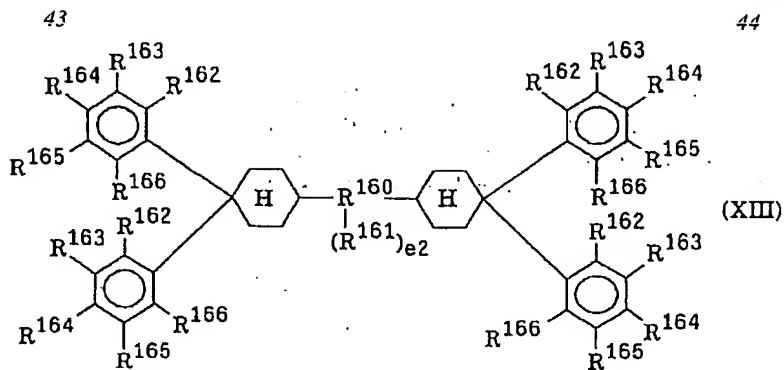
基、もしくはカルボキシ基、

く、単結合、アルキレン基、-O-、-S-、-CO

【0082】R<sup>157</sup>、R<sup>159</sup>：同一でも異なっても良



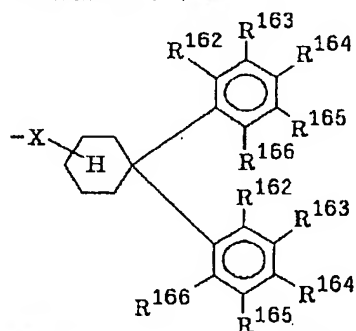




ここで、

$R^{160}$  : 有機基、単結合、 $-S-$ 、 $-SO-$ もしくは $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-$

$R^{161}$  : 水素原子、一価の有機基もしくは



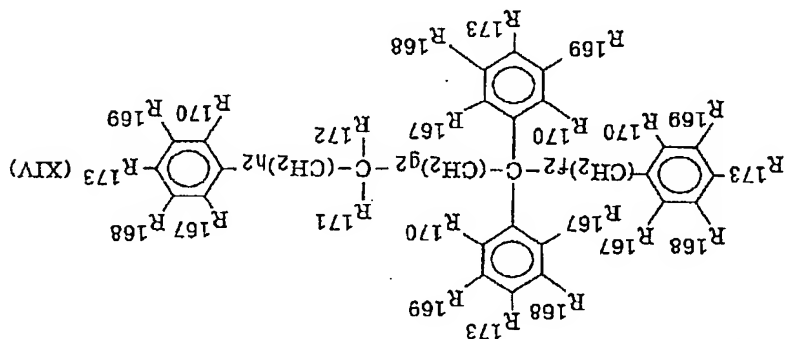
$R^{162} \sim R^{166}$  : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、 $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  もしくは  $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ 、但し、少なくとも2つは  $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  もしくは  $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  である、又、各4もしくは6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

$X$  : 2価の有機基、

$e2$  : 0もしくは1、を表わす。

【0087】

【化26】



ここで、

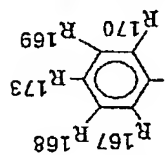
$R_{167} \sim R_{170}$  : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、

ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、も

しくはアルケニル基、但し、各4~6個の同一記

号の置換基は同一の基でなくとも良い、

$R_{171}, R_{172}$  : 水素原子、アルキル基もしくは



$R_{173}$  : 少なくとも2つは-O-R<sup>0</sup>-COO-C(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)(R<sup>03</sup>)基とし

くは-O-CO-O-C(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)(R<sup>03</sup>)基であり、その他は水

酸基である、

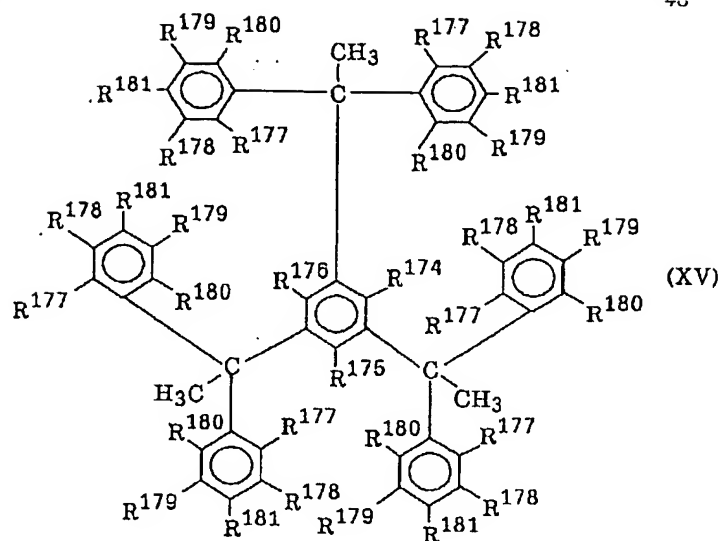
$R_2, h_2$  : 0もしくは1、

$g_2$  : 0もしくは1~4の整数、

を表す。

[0088]

【化27】



ここで、

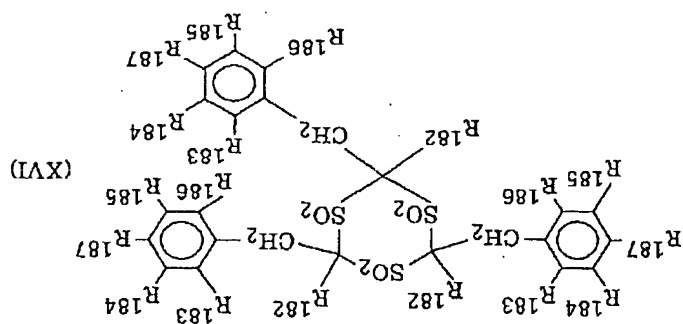
$R^{174} \sim R^{180}$ : 同一でも異なっても良く、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アラルキルオキシ基もしくはアリールオキシ基、但し、各6個の同一記号の置換基は同一の基でなくても良い、

$R^{181}$ : 少なくとも2つは  $-O-R^0-COO-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  基もしくは  $-O-CO-O-C(R^{01})(R^{02})(R^{03})$  基であり、その他は水酸基である、

を表す。

[0089]

【化28】



ここで、

R<sup>182</sup> : 水素原子もしくはアルキル基、但し、全部同一でなくとも良い、

R<sup>183</sup>~R<sup>186</sup> : 水酸基、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、もしくはアルコキシ基、但し、各3個の同一記号の置換基は同一の基でなくとも良い、

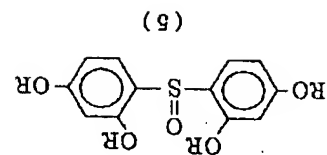
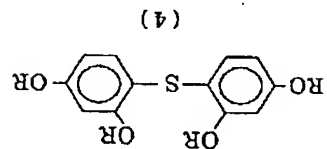
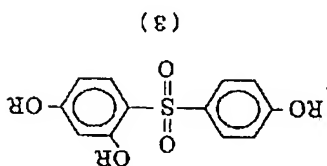
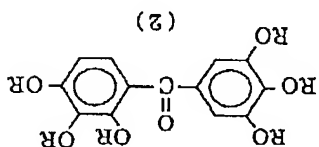
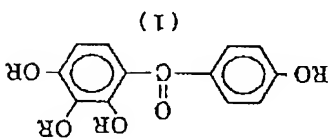
R<sup>187</sup> : 少なくとも2つは-O-R<sup>9</sup>-COO-C(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)(R<sup>03</sup>)基もしくは、-O-CO-O-C(R<sup>01</sup>)(R<sup>02</sup>)(R<sup>03</sup>)基であり、その他は水酸基である、

を表す。

【0090】好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0091】

【化29】



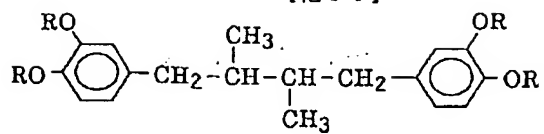
30

40

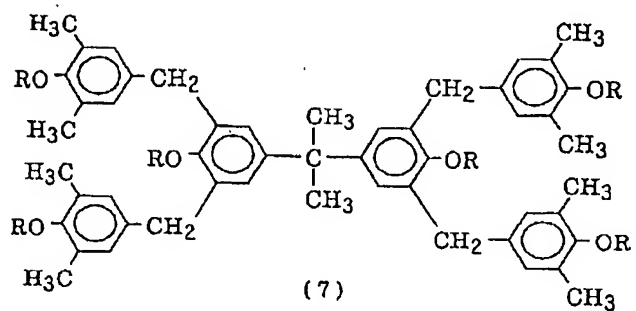
50

【0092】

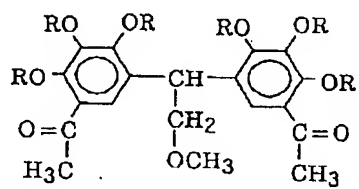
【化30】



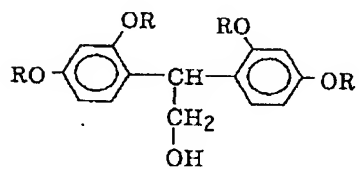
(6)



(7)



(8)

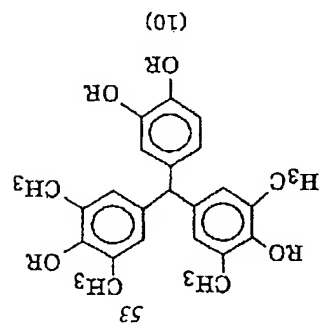
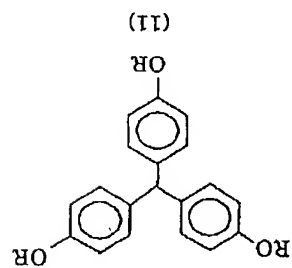
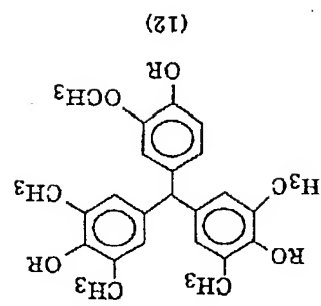


(9)

【0093】

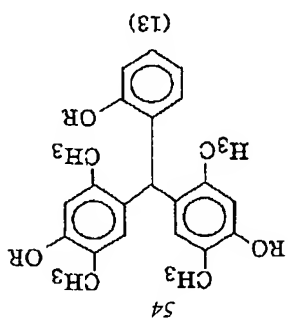
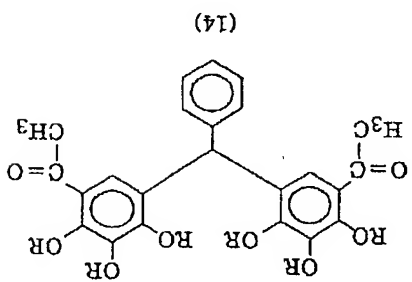
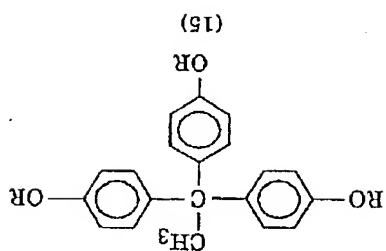
【化31】

[0094]  
[432]



30

[0095]  
[433]



20

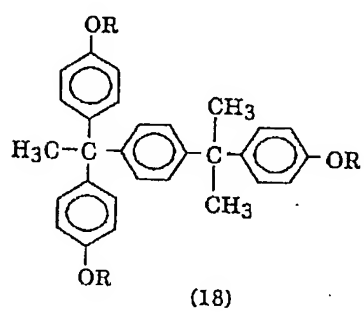
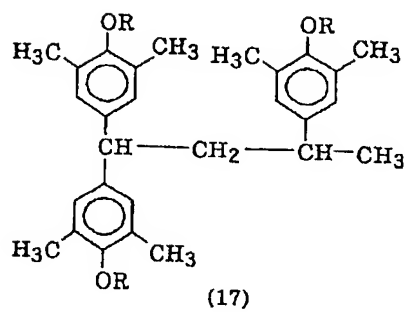
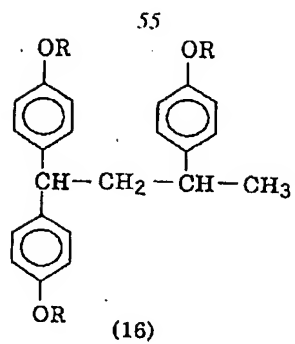
10

(28)

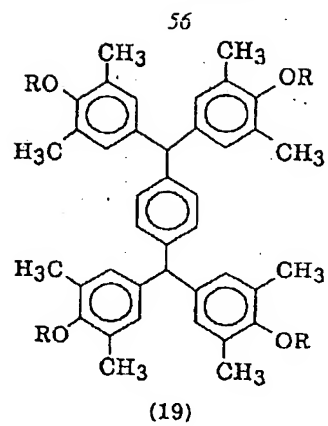
特開平10-133364

(29)

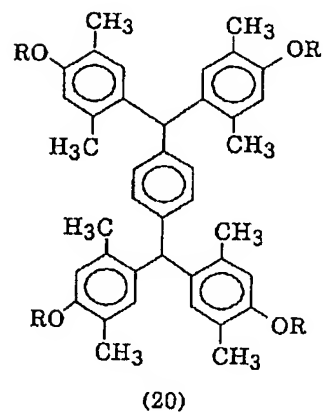
特開平10-133364



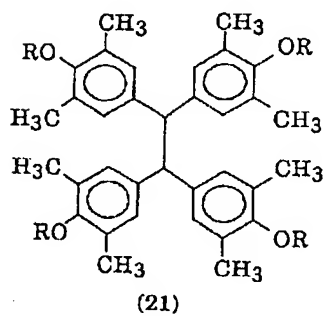
【0096】  
【化34】



10



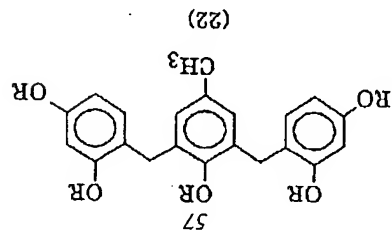
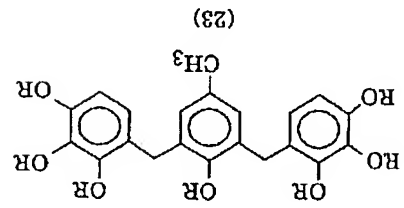
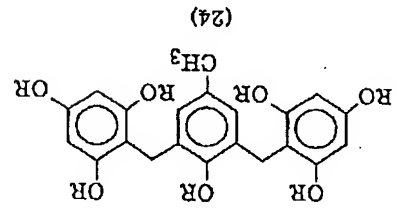
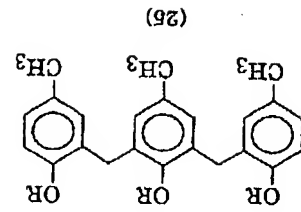
20



30

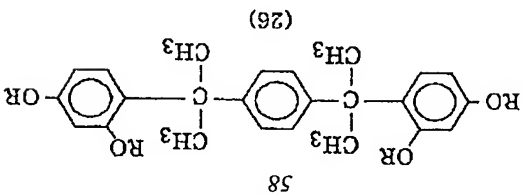
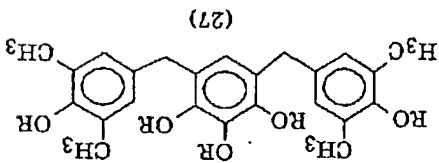
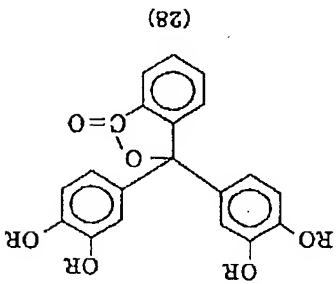
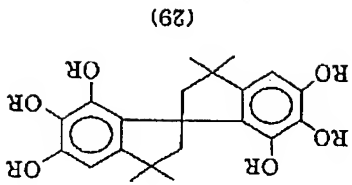
【0097】  
【化35】

[0098]  
[436]



30

[0099]  
[437]



20

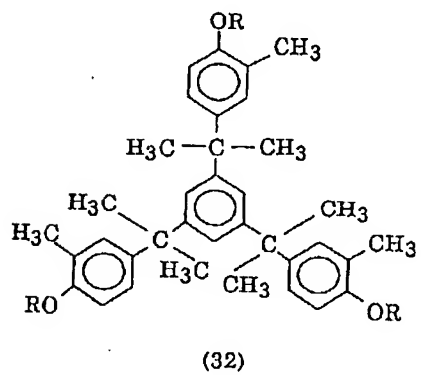
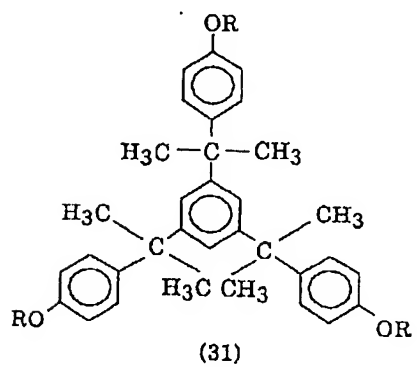
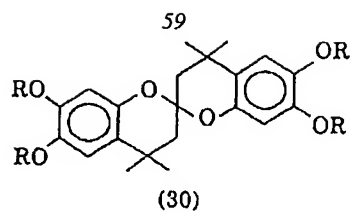
10

(30)



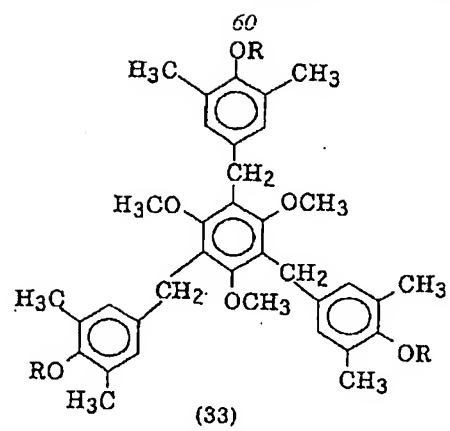
(31)

特開平 10-133364

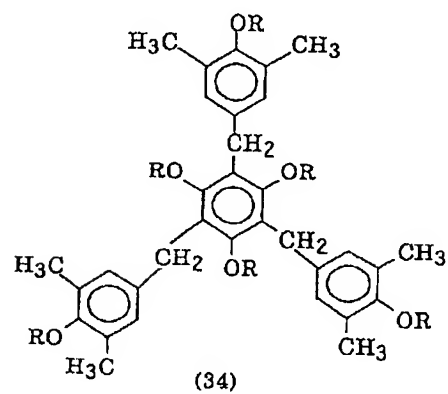


[0100]  
[化38]

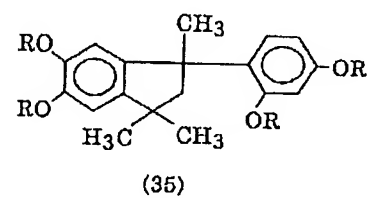
10



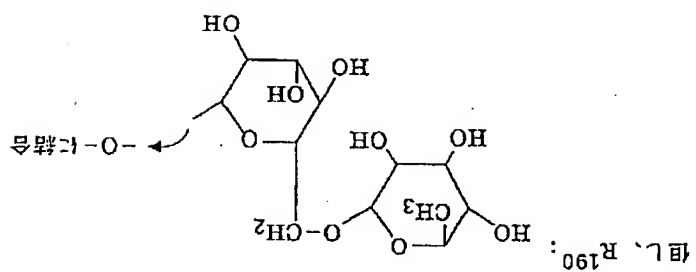
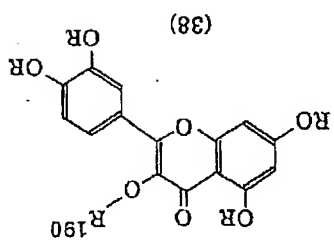
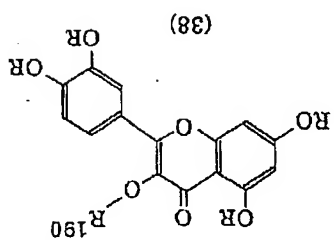
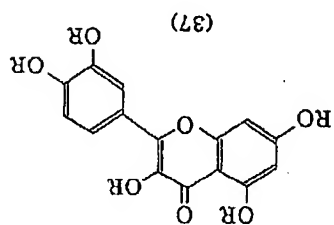
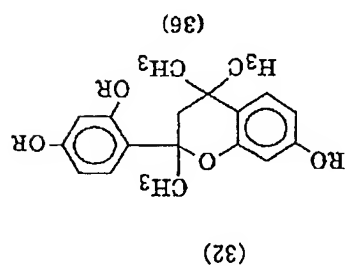
20



30



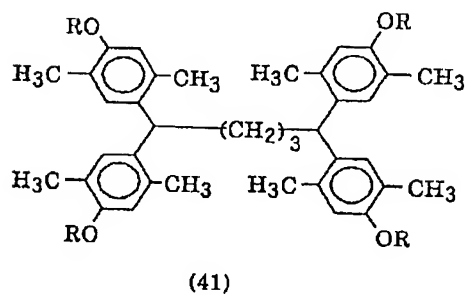
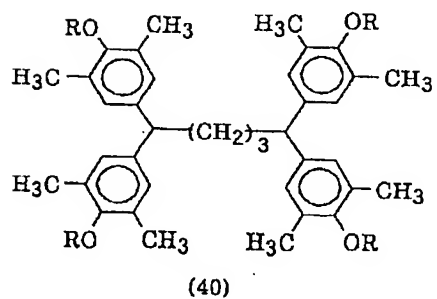
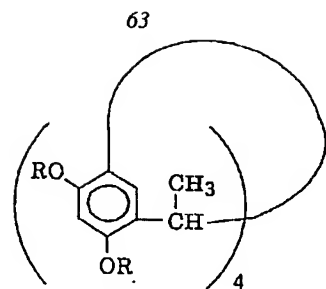
[0101]  
[化39]



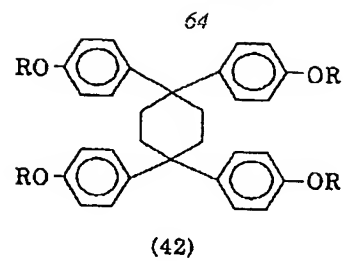
[0102]  
[化40]

(33)

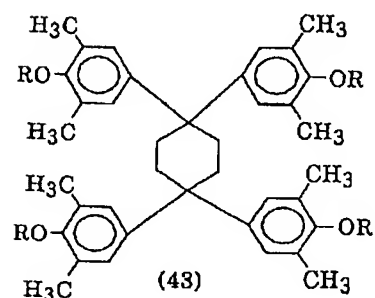
特開平 10 - 1 3 3 3 6 4



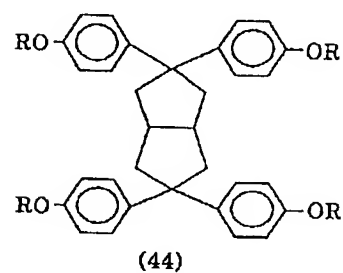
[0103]  
[化41]



10



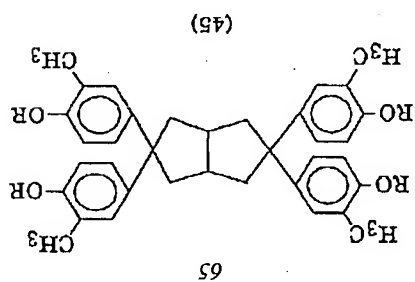
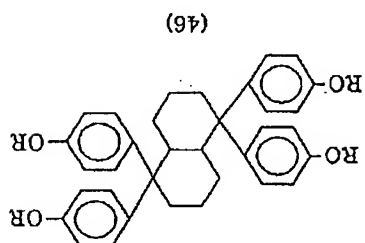
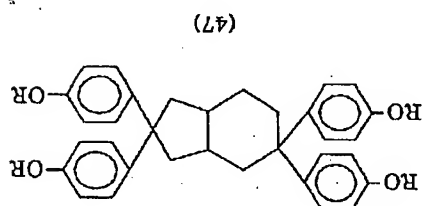
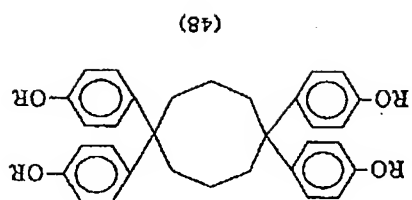
20



[0104]  
[化42]

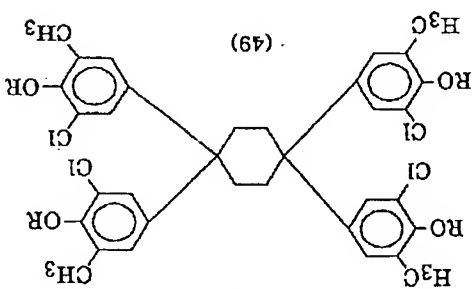
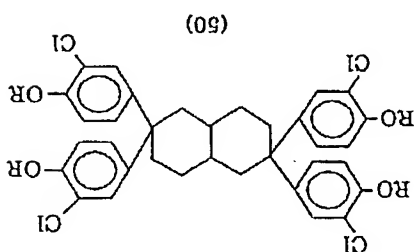
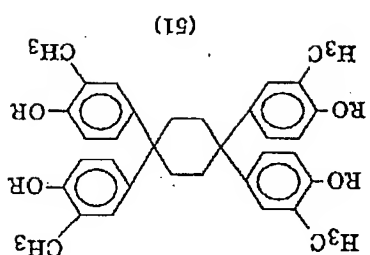
30

[0105]  
[化43]



30

[0106]  
[化44]



20

10

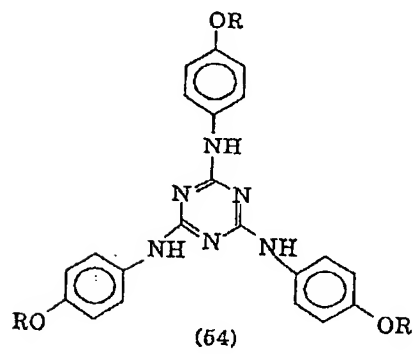
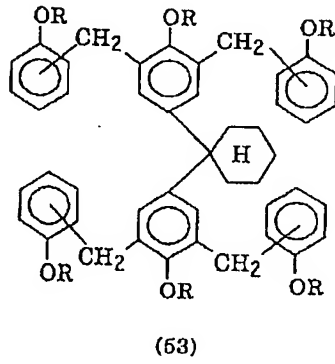
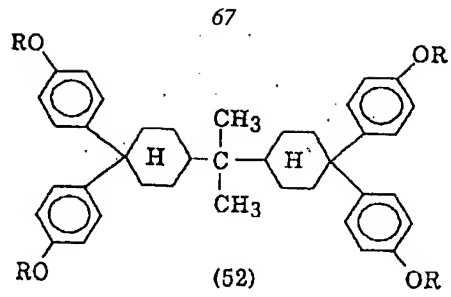
(34)

66

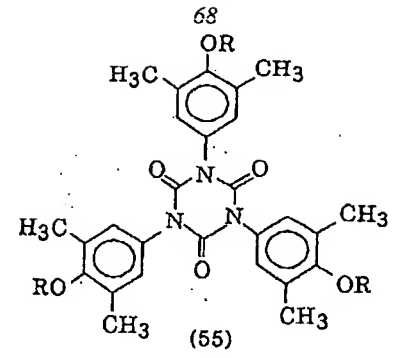
特開平10-133364

(35)

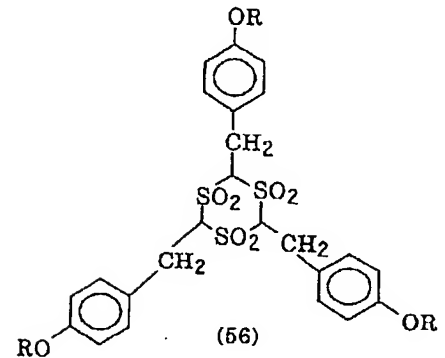
特開平10-133364



[0107]  
[化45]

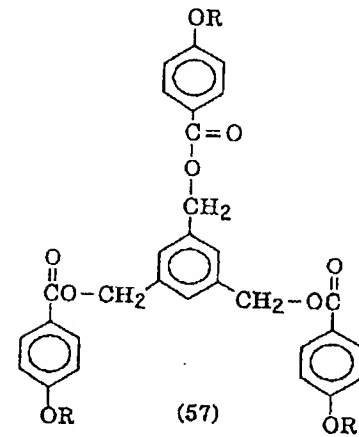


10



20

30



[0108]  
[化46]

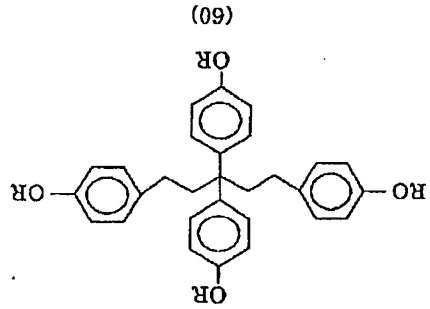
【0112】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は酸素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくとも良い。

【0113】本発明において、上記溶解阻止化合物の添加量は、酸発生化合物、アルカリ可溶性樹脂と組み合わせる場合、感光性組成物の全重量（溶媒を除く）を基準として3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～35重量%の範囲である。

【0114】【V1】本発明に使用されるその他の成分本発明の感光性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0115】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下

【0109】  
【化47】



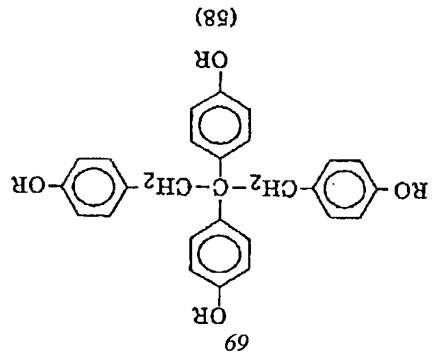
30

20

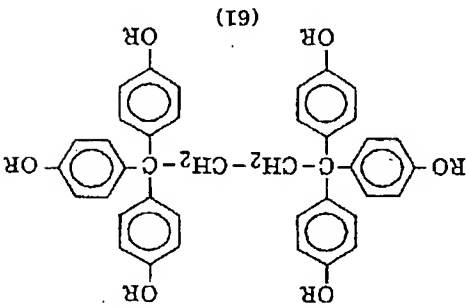
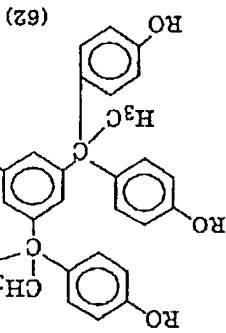
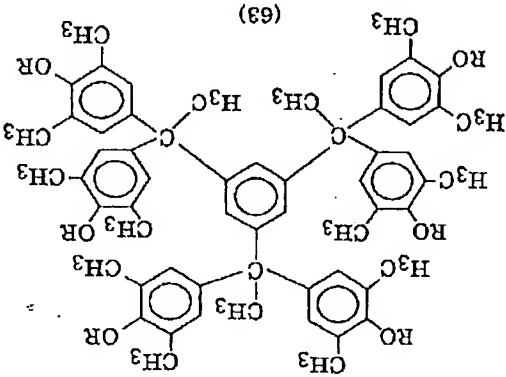
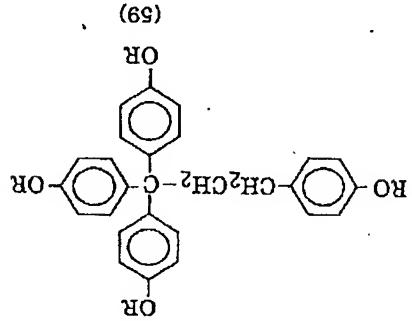
10

\*

(36)



69

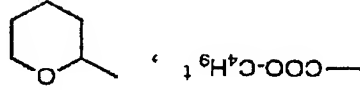
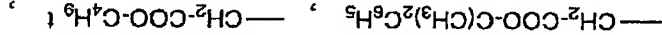


70

特開平10-133364

【0110】化合物(1)～(63)中のRは、水素原子、

【0111】  
【化48】

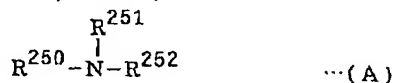


下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

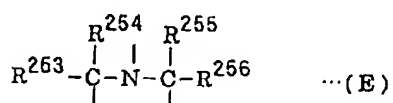
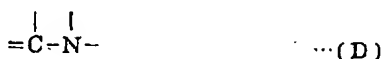
【0116】このフェノール化合物の好ましい添加量はアルカリ可溶性樹脂に対して2～50重量%であり、更に好ましくは5～30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0117】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0118】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラール、4, 4'-チ



ここで、 $R^{250}$ 、 $R^{251}$ および $R^{252}$ は、同一または異なり、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアミノアルキル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基または炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで $R^{254}$ と $R^{255}$ は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 $R^{253}$ 、 $R^{254}$ 、 $R^{255}$ および $R^{256}$ は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)

オビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-( $\alpha$ -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha''$ -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ( $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha'$ -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル))-キシレン等を挙げることができる。

【0119】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)～(E)構造を挙げることができる。

【0120】

【化49】





ビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0126】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロ-75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0127】上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0128】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチ

ルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

#### 10 【0129】

【実施例】本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。なお、以下の例の中で使用する「%」は特にことわらない限り「重量%」である。

#### 合成例（1）スルフォニウム塩Aの合成

攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコにトリイソプロピルベンゼンスルフォニルクロリド303gとイソプロピルアルコール500mLを加え攪拌し、均一溶液とした後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド150g、蒸留水300mLを加え、5時間還流条件下加熱攪拌した。反応終了後溶媒を減圧留去し、粉末が析出したところで過、トリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩64gを得た。

【0130】攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに上で得たトリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩64gと蒸留水1Lを加え攪拌し溶解させた後、市販のトリフェニルスルフォニウムクロリド45%水溶液126gを蒸留水500mLで希釈した水溶液を1時間かけて滴下しながら加え、滴下終了後そのまま30分攪拌した。その後、酢酸エチル1.5Lを加え攪拌し、1時間静置後油層を分液し取り出した。再度水層に酢酸エチル1Lを加え30分攪拌し、1時間静置後油層を分液し取り出した。得られた酢酸エチル溶液は蒸留水1Lで3回水洗し、濃縮、50℃で加熱減圧乾燥し、目的物であるトリフェニルスルフォニウムトリイソプロピルベンゼンスルホン酸塩88gを得た。

【0131】合成例（2）スルフォニウム塩Bの合成  
上記合成例（1）と同様の操作でトリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩を合成した後、攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに得られたトリイソプロピルベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩64gと蒸留水1Lを加え攪拌し溶解させた後、市販のトリフェニルスルフォニウムクロリド45%水溶液126gを蒸留水500mLで希釈した水溶液を1時間かけて滴下しながら加え、滴下終了後そのまま30分攪拌した。その後、酢酸エチル1.5Lを加え攪拌し、1時間静置後油層を分液し取り出した。再度水層に酢酸エチル1Lを加

を加え、窒素置換した後密栓し室温下 2 時間攪拌し、その後、反応液をトリエチルアミンにて中和し、イオン交換水 3 リットル／トリエチルアミン 3 g の溶液中に攪拌しながら投入した。析出した樹脂を濾別し、水洗した後、減圧下 70℃にて乾燥した。白色樹脂を 5.6 g を得、NMR により原料樹脂の OH 基の 2.7% が、*t*-ブトキシ-1-エチル化 (*t*-ブチルアセタール化) されたことを確認した。GPC 測定により重量平均分子量は 33000、分子量分布は 1.75、保護率 3.2% であった。

【0136】（レジスト液の調製と評価）上記各々の合  
成例で得たトリフエニルサルフォニウムトリイソプロピ  
ルペンゼンサルフォニウム酸塩3g、トリフエニルサルフォ  
ニウムトリイソプロピルペンゼンサルフォニウム酸塩あるい  
はトリフエニルサルフォニウムドデシルペンゼンサルフォ  
ニウム酸塩のゾロレシングリコールモノメチルエーテルア  
セテート10%溶液30gおよび上記合成例で合成した  
樹脂E50gをゾロレシングリコールモノメチルエーテ  
ルアセテートに溶解させ、0.2μmのフィルターでろ  
過し、固形分15%のレジスト溶液を調製した。ここ  
で、上記アルフォニウム塩A～Dを含むレジスト溶液中  
のアルフォニウム塩の濃度は各々1.0ppm（A）、  
0.8ppm（B）、0.5ppm（C）であり、比較  
例（D）は検出されなかった。

【0137】このレジスト溶液をスピンコーターを利用してシリコンウエハー上に塗布し、110℃、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥し、塗布膜厚0.83μmのレジスト膜を得た。このレジスト膜に248nmKrFエキシマレーザー（NA=0.42）を用いて露光を行った。露光直後に真空吸着型のホットプレートで100℃、60秒間加熱を行い、直ちに2.38%テトラメチルアモニウムフロキシド水溶液で60秒間浸漬し、30秒間蒸留水でリンスして乾燥した。この様にして得られたシリコンウエハー上のパターンを再評価した。感度は以下のように評価した。

【感度評価】感度は0.35μmのマスクパターンを再現する露光量をもって定義した。

40 °Cで保存し、3ヶ月目のその0.30  $\mu$ m以上の液中パーティクルを、リオン社製自動式液中微粒子計数器K1-20を使用し測定した。1mL中のパーティクル数が10個以下の場合を○、10個を超える場合を×とした。

【0138】

え30分撹拌し、1時間静置後油層を分液し取り出し

【0132】得られた酢酸エチル溶液は蒸留水1Lで3回水洗した。得られた酢酸エチル溶液にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート600gを加え、50℃/15mmHgで酢酸エチルを減圧留去、再度プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200gを加え、60℃/15mmHgで減圧留去。酢酸エチルを取り除いた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで濃度調整し、目的のトリブエニルスルホニウムトリプロピルペンゼンスルホニオン塩のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10%溶液900gを得た。酢酸エチルの残存に関し、ではガスクロマトグラフィーで確認した。

【0133】合成例(3) アルフォニウム塩Cの合成

市販のナズシルペンゼンサルフオン酸（ハード型）とア  
シモニア水を混合することにより、ナズシルペンゼン  
サルフオン酸（ハード型）の $\text{NH}_4^+$ 塩を合成した後、合  
成例（1）と同様の装置にトリフェニルサルフオニウム  
クロリド45%水溶液12.6gとナズシルペンゼンサル  
フオン酸（ハード型）の $\text{NH}_4^+$ 10%水溶液70.0g

を加え攪拌し、粘稠物が析出した。ここにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加え、再度30分攪拌し、水層を除去、次いで得られたプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを2度水洗した後、残留する水分を減圧留去し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを追加、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10%溶液として目的物であるトリフェニルアルフオニウムトリフェニルフェンゼンアルフオキシ酸塩880gを得た。

[比較用]

上記合成例（１）のテトラメチルアミンモニウムヒドロキシドの代わりに水酸化ナトリウムを使用した他は、全く同様の操作で酢酸エチル溶液は蒸留水１Ｌで３回水洗し、濃縮、５０℃で加熱減圧乾燥し、目的物であるトリフェニルスルホニウムトリイソプロピルベンゼンサルフォン酸塩を合成した。

【0135】合成例(5) 樹脂E合成

ポリ(p-トリロキシスチレン) (重量平均分子量11000、分子量分布1.10、減圧加熱乾燥後使用)

ロハキサジ 0.47g  
を脱水チトラヒクロソラジ 250ml に溶解し室温に保  
持した。この溶液に、ターヅチルビニルエーチル 14.  
0g 及び、p-トルエンサルホン酸・水和物 0.19g

表1 レジスト評価結果

スルフォニウム塩	感度	経時安定性
A	15 mJ/cm <sup>2</sup>	○
B	14 mJ/cm <sup>2</sup>	○
C	14 mJ/cm <sup>2</sup>	○
D	20 mJ/cm <sup>2</sup>	×

【0139】上記結果が示すように本発明のトリアリー  
ルスルフォニウムスルホン酸塩を含むレジストは、比  
較例のものを含有するレジストと比較して高感度でかつ  
経時保存によるパーティクル発生もほとんど見られない  
ことがわかる。

【0140】

【発明の効果】本発明により、高感度化、経時でのパー  
ティクル発生、増加を抑制させることができる感光性組  
成物を提供できる。

